Über die

Constitution der β-Oxynaphtoësäure

(Schmp. 216°).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt

von

Felix Kriebel

aus Flöha (Königreich Sachsen).

Hamburg.
Johannes Kriebel.
1895.

Über die

Constitution der β-Oxynaphtoësäure

(Schmp. 216°).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt

von

Felix Kriebel

aus Flöha (Königreich Sachsen).

HAMBURG.
Johannes Kriebel.
1895.

Von der Fakultät angenommen am 28. Januar 1895.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0030

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Nachdem es R. Schmitt durch seine wichtige Verbesserung der Salicylsäuresynthese [1]) gelungen war, Phenolnatrium mittelst flüssiger Kohlensäure quantitativ in Mononatriumsalicylat umzusetzen, lag es auf der Hand, diese Reaktion auch auf die Phenole der Naphtalinreihe anzuwenden. Die Darstellung der Carbonsäuren des α- und β-Naphtols waren Gegenstand einer Untersuchung von R. Schmitt[2]) und Burkard[3]). Naphtolcarbonsäuren waren bereits früher von Eller[4]) und Schäffer[5]) nach der Kolbe-Lautermann'schen Salicylsäuresynthese dargestellt worden. Battershall[6]) und Stumpf[7]) erhielten aus den vier isomeren Sulfonaphtoësäuren durch Schmelzen mit Ätzkali vier isomere Oxynaphtoësäuren. Schliefslich gelang es noch Kaufmann[8]) durch Oxydation von β-Naphtolaldehyd eine neue β-Naphtolcarbonsäure dazustellen. Möglich waren nach dem allgemeinen Verlauf der Reaktion von Kolbe zwei isomere β-Naphtolcarbonsäuren und Burkard hat dieselben auch erhalten.

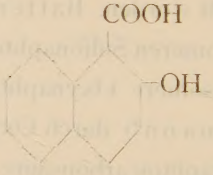
β-Naphtolcarbonsäure (Schmp. 157°).

Diese Carbonsäure erhielt Burkard durch Erhitzen von β-Naphtolnatrium mit flüssiger Kohlensäure im Autoklaven auf

[1]) Jour. f. prakt. Chemie [2] 31, 397. [2]) B. B. XX, 2699. [3]) Inaug.-Diss. Basel 1889. [4]) B. B. I. 248; Ann. 152, 277. [5]) Ann. 152, 291. [6]) Annal. 168, 114. [7]) Annal. 188, 1. [8]) B. B. XV, 806.

120—145 °. Sie zeichnet sich durch ihre grofse Unbeständigkeit aus, denn beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zerfällt sie in β-Naphtol und Kohlensäure. Ihrem Verhalten nach erwies sie sich identisch mit der von Kaufmann durch Oxydation von β-Naphtolaldehyd erhaltenen β-Naphtolcarbonsäure. Infolge ihrer Unbeständigkeit glaubte Burkard, sie als 2-Oxy-3-naphtoësäure ansprechen zu sollen, weil nach damaliger Anschauung die benachbarte β-Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppe die leichte Veränderlichkeit der betreffenden Verbindung bedingte.

Nach v. Kostanecki [1]) ist die in Rede stehende Säure als eine Orthooxycarbonsäure anzusehen, da sie bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Xanthon liefert. Rabe [2]) hat nun dadurch, dafs er diese β-Oxynaphtoësäure in eine β-Chlor-α-naphtoësäure und diese wiederum in die α-Naphtoësäure überführte, nachgewiesen, dafs in ihr das Carboxyl die α-Stellung einnimmt. Hieraus folgt, dafs sich ihre Constitution in der Formel



wiederspiegelt.

β-Naphtolcarbonsäure (Schmp. 216 °)

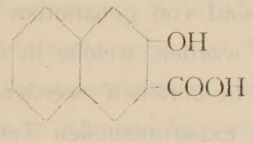
Schmitt und Burkard [3]) haben zuerst auch die zweite mögliche Carbonsäure erhalten, als sie nach dem Kolbe'schen Verfahren bei einer Temperatur von 280°—290° arbeiteten. Zu derselben Säure gelangt man nach einem Patente der Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger [4]) in Radebeul, wenn die

[1]) B. B. XXV, 1641. [2]) B. B. XXII, 392. [3]) B. B. XX, 2699. [4]) B. B. XXIII, 162 c.

Alkalisalze des β-Naphtols mit flüssiger Kohlensäure unter Druck im Autoklaven auf 200—250° erhitzt werden. Diese Säure schmilzt bei 216° und zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus.

Constitution der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°).

Für dieselbe nimmt Burkard in seiner Dissertation[1]) die 2, 1-Stellung von Hydroxyl und Carboxyl an, während er der bei 157° schmelzenden Säure die folgende Constitutionsformel



giebt.

Zu dieser Auffassung kommt Burkard durch die Beständigkeit der einen und die Unbeständigkeit der anderen Säure. Als nun Rabe[2]) die 1-Stellung von Carboxyl für die bei 157° schmelzende β-Oxynaphtoësäure nachgewiesen hatte, war die Constitution der bei 216° schmelzenden Säure in Frage gestellt worden. Entweder befindet sich in dieser Säure die Carboxylgruppe im gleichen Kern wie die Hydroxylgruppe oder in dem zweiten Benzolkern.

Während der Bearbeitung vorliegender Untersuchung und bereits vorher sind mehrere Abhandlungen veröffentlicht worden, welche sich mit der Constitution der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) befassen.

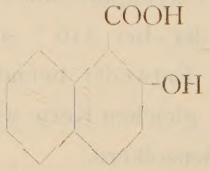
Zunächst will ich diejenigen Untersuchungen erwähnen, aus denen ersichtlich ist, dafs sich die Hydroxyl- und Carboxylgruppe in demselben Kern befinden.

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1889. [2]) B. B. XXII, 392.

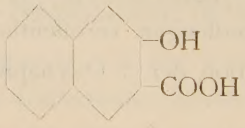
Schmid[1]), Schöpff[2]), Hirsch[3]), v. Kostanecki[4]) haben die β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) durch Oxydation in o-Phtalsäure und Phenylglyoxyl-o-carbonsäure (Schöpff) übergeführt. Abweichend davon hat Hosaeus[5]) daraus Hemimellithsäure erhalten.

Ich will noch erwähnen, dafs Hosaeus aus dem Umstande, dafs das durch Reduktion der aus β-Oxynaphtoësäure dargestellten Chlornaphtoësäure gewonnene Produkt einen Schmelzpunkt von 160° zeigt, schliefst, dafs α-Naphtoësäure vorliegt. Gradenwitz[6]) hat diese Versuche von Hosaeus wiederholt und gefunden, dafs hydrierte β-Naphtoësäuren dabei gebildet werden. Aufserdem sind von genanntem Verfasser einige Verbindungen dargestellt worden, welche in der vorliegenden Untersuchung ebenfalls beschrieben werden. Dessen Angaben darüber sind in dem experimentellen Teile bei den betreffenden Verbindungen angeführt.

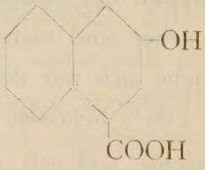
Infolge der Oxydation zu o-Phtalsäure können also dieser Carbonsäure, da ja Rabe[7]) für die unbeständige β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 157°) die Constitutionsformel



nachgewiesen hat, nur die folgenden zwei Formeln in Frage kommen:



I.



II.

[1]) B. B. XXVI, 1114. [2]) B. B. XXVI, 1121. [3]) B. B. XXVI, 1176. [4]) B. B. XXVI, 2897. [5]) B. B. XXVI, 665. [6]) B. B. XXVII, 2621. Inaug.-Diss. Rostock 1893. [7]) B. B. XXII, 392.

Was zunächst die II. Formel anlangt, so würde diese Säure eine Metaoxycarbonsäure sein. Bis jetzt ist aber noch niemals beobachtet worden, dafs nach dem Kolbe-schen oder Schmitt-schen Salicylsäureverfahren die Metastellung besetzt worden ist, sondern stets nur die Ortho- oder Parastellung.

Es bleibt somit nur die I. Formel übrig. Hierfür sprechen auch alle bis jetzt gemachten Beobachtungen.

Zunächst sollen die Untersuchungen angeführt werden, durch welche dadurch, dafs die 1-Stellung für die Carboxylgruppe ausgeschlossen ist, nachgewiesen wird, dafs nur die 3-Stellung in Übereinstimmung mit der I. Formel übrig bleibt. Einen Beweis hierfür erbringt v. Kostanecki[1]) durch die von ihm veranlassten Untersuchungen von Kernbaum[2]). Derselbe hat mittelst Diazobenzolchlorid die Phenyl-azo-β-oxynaphtoesäure und durch Einwirkung von salpetriger Säure die α-Nitroso-β-oxynaphtoesäure dargestellt. In das β-Naphtol tritt nun, wie bekannt, die Azo- und Nitrosogruppe stets in die benachbarte α-Stellung. Ist diese Stelle in einer Carbonsäure frei, so entsteht alsdann ein Säurederivat. Befindet sich die Carboxylgruppe in α-Stellung, so wird sie eliminiert, um der Azogruppe Platz zu machen. Aus der bei 157° schmelzenden β-Oxynaphtoesäure wird somit Phenylazo-β-naphtol erhalten.

Dadurch ist bewiesen, dafs für die Carboxylgruppe nur die 3-Stellung übrig bleibt. Hierfür sprechen die Untersuchungen von Hirsch[3]). Bei der Sulfurierung der β-Oxynaphtoesäure (Schmp. 216°) erhält derselbe zwei verschiedene Monosulfosäuren. Mit Diazokörpern liefert die eine Säure im Gegensatz zur anderen Azofarbstoffe, welche durch Eisenbeizen nuanciert werden.

[1]) B. B. XXVI, 2897. [2]) Inaug.-Diss. Bern 1892. [3]) B. B. XXVI, 1176.

Da nun bekanntlich Azokörper, welche sich von Orthooxycarbonsäuren ableiten, Beizen anfärben, so ist also die β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) als eine Orthooxycarbonsäure anzusprechen.

Weitere Anhaltspunkte für diese Stellung des Carboxyles haben die Untersuchungen von v. Kostanecki[1]) erbracht. P. Bener, welcher nach dem Verfahren von Perkin[2]) die Xanthone der Oxynaphtoësäuren darstellte, erhielt bei der Destillation der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) mit Essigsäureanhydrid ein von den beiden anderen verschiedenes γ-Dinaphtoxanthon. Da nun Bistrzycki und v. Kostanecki[3]) gezeigt haben, dafs nur Salicylsäuren Xanthoncondensation eingehen, so mufs diese Säure als Salicylsäure der Naphtalinreihe angesprochen werden.

Von grofser Bedeutung für die Erkenntnis dieser Stellung des Carboxyles sind endlich die Arbeiten von Schöpff[4]) gewesen. Durch Erhitzen von β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) mit Anilin hat derselbe Anilidonaphtoësäure erhalten. Aus dieser Verbindung wird mittelst Chlorzink oder verdünnter Salzsäure Phenonaphtacridon gewonnen, welches dann durch Destillation über Zinkstaub in Phenonaphtacridin überführbar ist. Es sind dies Verbindungen, bei welchen zwei benachbarte β-Kohlenstoffatome des Naphtalinkernes sich an der Bildung eines stickstoffhaltigen Ringes beteiligen. Das γ-Dinaphtoxanthon, welches von ringförmigen $\beta\,\beta$-Verbindungen der β-Naphtalinderivate bekannt ist, leitet sich nun von der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) ab. Diese Bildung, welche also nur möglich zu sein scheint, wenn man von einer $\beta\,\beta$-Verbindung ausgeht, bedingt aber, dafs der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) die bereits angegebene Formel I, nämlich

[1]) B. B. XXV, 1640. [2]) XVI, 339. [3]) B. B. XVIII 1988. [4]) B. B. XXV, 2740. XXVI, 1121, 2589.

OH

COOH

zukommt.

Den direkten Nachweis für diese Formel hat Möhlau[1]) erbracht. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 260°—280° führt er die β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) in β-Amidonaphtoësäure über. Wird nun die Diazoverbindung dieser Säure in absolut alkoholischer Lösung in der Kälte mit Kupferpulver behandelt, so resultiert daraus die β-Naphtoësäure.

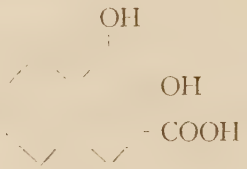
Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Möhlau sollte nun die Constitution der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) auf Grund der folgenden theoretischen Erwägungen experimentell aufgeklärt werden.

Durch Combination einer Diazoverbindung — aus praktischen Gründen wählte ich Diazonaphtalinchlorid — mit β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) entsteht eine Azoverbindung, welche die Azogruppe in der zum Hydroxyl benachbarten α-Stellung enthält. Bei der Reduktion mufste dieselbe in eine α-Amido-β-oxynaphtoësäure übergehen. Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl sollte letztere Säure in eine Dioxynaphtoësäure und zwar β-Hydronaphtochinoncarbonsäure verwandeln. Erwies sich dieselbe identisch mit der durch Einwirkung von Kohlensäure auf β-Hydronaphtochinonalkali entstehenden Dioxynaphtalincarbonsäure, so folgte daraus einerseits, dafs in der That die zweite Hydroxylgruppe in dieser Säure, die Amidogruppe in der Amidooxynaphtoësäure und die Azogruppe in der Azosäure die benachbarte α-Stellung zum Hydroxyl in der ursprünglichen β-Oxynaphtoësäure einnehmen; andererseits war damit der Beweis dafür erbracht, dafs bei der Salicylsäure-

[1]) B. B. XXVI, 3065.

natur dieser Oxynaphtoësäure) die Carboxylgruppe nur die zweite β-Stellung einnehmen kann.

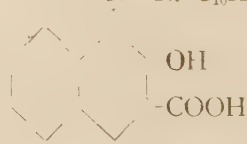
Die Identität der beiden Dioxynaphtoësäuren aus β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) und aus β-Hydronaphtochinon hat die Untersuchung festgestellt. Beide besitzen demgemäfs die Constitution



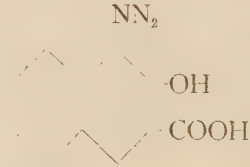
und die β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) ist die $\beta_1\beta_2$- oder 2, 3 — Oxynaphtoësäure. Als β-Hydronaphtochinoncarbonsäure liefs sich diese Dioxynaphtoësäure in β-Naphtochinoncarbonsäure verwandeln.

Die Constitution der in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen ergiebt sich aus folgender Übersicht:

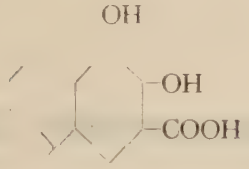
1) Naphtalin - 1 - azo - 2 - oxy - 3 - naphtoësäure



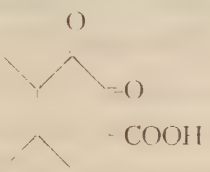
2) 1 - Amido - 2 - oxy - 3 - naphtoësäure



3) 1, 2 - Dioxy - 3 - naphtoësäure (β - Hydronaphtochinon-carbonsäure)



4) β - Naphtochinon - 3 - carbonsäure



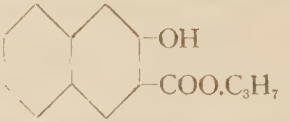
Fur die nachstehenden Untersuchungen war die absolute Reinheit der β - Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) erstes Erfordernis.

Experimenteller Teil.

Reinigung der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216 °).

Das Handelsprodukt wurde in saurem kohlensaurem Ammon in der Wärme gelöst, von dem ungelösten β-Naphtol abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus 96 % Alkohol umkrystallisiert. Es ergab sich später als zweckmässiger, die Säure mehrmals nur in 96% Alkohol in der Wärme zu lösen, rasch zu filtrieren und dann die reine Säure zu präcipitieren. Dadurch wird verhindert, dafs β-Naphtol auskrystallisiert. Das Produkt wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Zuerst auf Thontellern und dann im Exsikkator getrocknet, bildet die Säure ein hellgelbes, aus feinen Krystallnadeln bestehendes, Pulver. Da der Methyl- und Äthylester dieser Carbonsäure bereits von Gradenwitz[1]) und Burkard[2]) beschrieben worden sind, so habe ich zur weiteren Charakterisierung den Propyl- und Isobutylester dargestellt.

β-Oxynaphtoësäurepropylester.



Zur Gewinnung dieses Esters in nahezu quantitativer Ausbeute wird die Säure mit der elffachen Menge wasserfreien

[1]) B. B. XXVII, 2623. Inaug.-Diss. Rostock 1893, pag. 36. [2]) Inaug.-Diss. Basel 1889. pag. 36.

Propylalkohols und der doppelten Menge Schwefelsäure sechs Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Ester als ein dunkelgefärbtes Öl ab. Dasselbe wird von der wässrigen Lösung getrennt, zur Entfernung unveränderter Säure mit Natriumbicarbonatlösung behandelt und mit Äther extrahiert. Nach dem Behandeln der ätherischen Lösung zuerst mit Natriumbicarbonat und dann mit Wasser hinterbleibt der Ester, nachdem der Äther abdestilliert worden ist, als Öl, welches in der Kälte krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird er aus Propylalkohol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen. Die bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

0,2327 gr Substanz lieferten 0,6232 gr CO_2 und 0,1304 gr H_2O.

Berechnet für C_{14} H_{14} O_3		Gefunden
C =	73,04	73,04%
H =	6,09	6,23%
O =	20,87	
	100,00.	

Die Krystalle haben sich als Prismen erwiesen, welche eine sehr hohe Doppelbrechung besitzen. Nach ihrem Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop dürften sie dem monoklinen oder triklinen System angehören. Zur weiteren Bestimmung sind dieselben ungeeignet.

Der β-Oxynaphtoësäurepropylester schmilzt bei 31,5° bis 32° und löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung tiefblau gefärbt. In concentrierter Schwefelsäure ist er mit gelber Farbe löslich.

Die alkoholische Lösung zeigt sehr schön die Erscheinung der Überkaltung. Bringt man die auf 0° erkaltete Lösung in

ein Kältegemisch, so erstarrt bei Berührung mit einem Glasstabe plötzlich die ganze Masse zu einem Krystallbrei.

Wird die alkoholische Lösung des Esters mit concentrierter Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein weisses Gerinsel ab, das in Alkohol unlöslich ist, aber auf Wasserzusatz Ester abscheidet. Nach diesem Verhalten wird dasselbe als Natriumsalz des Esters $C_{10}H_6 < \begin{matrix} ONa \\ COOC_3H_7 \end{matrix}$ aufzufassen sein.

β-Oxynaphtoësäureisobutylester.

$COO.CH_2.CH(CH_3)_2$

Derselbe wird dargestellt durch sechsstündiges Erhitzen eines Gemenges von 1 Teil Säure, 15 Teilen wasserfreien Isobutylalkohols und 3 Teilen Schwefelsäure. Durch Verdünnen mit Wasser wird der Ester als Öl gefällt, welches bald erstarrt. Nachdem die Krystalle von der Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser befreit worden sind, geschieht die Reinigung genau nach dem bei dem Propylester angegebenen Verfahren. Der Ester wurde aus Isobutylalkohol umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und lieferte folgende Analysenwerte:

0,2342 gr Substanz lieferten 0,6342 gr CO_2 und 0,1407 gr H_2O.

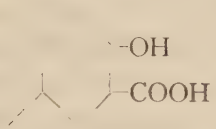
Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3$		Gefunden
C =	73,77	73,85 %
H =	6,56	6,68 %
O =	19,67	
	100,00.	

Die Krystalle stellen verfilzte Nadeln dar, welche bei gekreuzten Nicol'schen Prismen gerade auslöschen, mit optisch positivem Charakter der Prismenzone und nicht sehr hoher Doppelbrechung.

Der β-Oxynaphtoësäureisobutylester schmilzt bei 44° bis 44,5°.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen und Reaktionen gleicht er völlig dem Propylester.

Naphtalin-1-azo-2-oxy-3-naphtoësäure.



50 gr α-Naphtylaminchlorhydrat werden in circa 1 Kilo Wasser gelöst, 40,3 gr Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) zugegeben und bei Eiskühlung mit 20,76 gr käuflichem Natriumnitrit, da dasselbe nach der Lunge'schen Methode nur einen Gehalt von 92% an reinem Produkt ergab, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Andererseits wird eine Lösung von 52,37 gr β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) und 14,77 gr Soda in circa 3 Kilo Wasser bereitet. Nun läfst man die filtrierte Lösung der Diazoverbindung unter stetem Umrühren in die zweite Lösung langsam einfliefsen. Das gebildete Natriumsalz der Azosäure scheidet sich sofort aus. Zur besseren Abscheidung wird die wässrige Suspension aufgekocht und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, um die freie Farbsäure abzuscheiden. Durch Dekantieren und nachheriges öfteres Auswaschen mit heifsem Wasser werden die anorganischen Salze aus dem Produkt entfernt. Das abgesaugte Produkt wird auf Thontellern bei 105° getrocknet und zur Reinigung aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Durch Waschen mit verdünntem Alkohol wird der Eisessig entfernt. Die bei 120° getrocknete Substanz ergab folgenden Analysenwert:

0,501 gr Substanz lieferten 35,8 ccm N bei 11° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden
N = 8,18	8,44 %

Das Produkt krystallisiert in rhombischen Krystallen von prismatischem Habitus und ist in dünnen Schichten tief blutrot durchsichtig, dagegen in dickeren Schichten völlig undurchsichtig. Die Oberflächenfarbe ist messinggelb mit einer schwachen Neigung ins Grünliche.

Die Naphtalin-1-azo-2-oxy-3-naphtoësäure beginnt bei 182° sich zu zersetzen und löst sich kaum in Wasser, schwer in Äther, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, leicht in Benzol, Eisessig und Toluol.

In contentrierter Schwefelsäure ist sie mit blauer Farbe löslich. In verdünnten Alkalien ist das gebildete Alkalisalz fast unlöslich.

Mit Eisenoxyd gebeizte Baumwollfaser wird durch diesen Azofarbstoff violett gefärbt.

Die Esterifikation dieser Säure wurde auf die verschiedensten Arten vergeblich versucht. Es wurde dabei die interessante Thatsache beobachtet, dafs der β-Oxynaphtoësäureaethylester in alkoholischer Lösung durch verdünnte alkoholische Natronlauge bereits bei + 3° verseift wird.

1-Amido-2-oxy-3-naphtoësäure.

Diese Verbindung hat bereits Gradenwitz[1]) durch Reduktion der entsprechenden Nitrosäure versucht darzustellen.

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1893, pag. 42.

Die Reduktion des Azofarbstoffes geschieht nach dem von Witt [1]) angegebenen Verfahren. Zu diesem Zwecke werden 40 gr Zinnsalz in 100 ccm chemisch reiner Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) gelöst und es werden alsdann für 1 gr Farbstoff 6 ccm der Reduktionsflüssigkeit gebraucht. Da die Naphtalin-1-azo-2-oxy-3-naphtoësäure in warmem Wasser fast unlöslich ist, so werden 10 gr fein gepulverter Azofarbstoff mit 60 ccm Reduktionsflüssigkeit zu einem feinen Brei angerieben und zum Sieden erhitzt, wobei allmählich die rote Farbe verschwindet und bereits in der Hitze ein gelber Körper sich ausscheidet, der das salzsaure Salz der Amidosäure darstellt. Um nun möglichst zu verhindern, dafs das Zinndoppelsalz des salzsauren α-Naphtylamins auskrystallisiert, läfst man nur auf 50 bis 40° erkalten, saugt rasch ab und wäscht gut mit Wasser aus. Zur Reinigung wird das Produkt in kohlensaurem Natron gelöst, vom ungelösten α-Naphtylamin, das durch seinen charakteristischen Geruch erkannt wird, abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure die Amidosäure gefällt. Da sich die alkalische Lösung durch Oxydation sehr rasch rotbraun färbt, wodurch ja auch die Amidosäure charakterisiert wird, verfährt man zweckmäfsig so, dafs zum Filtrat Salzsäure tropfenweise zugegeben wird, wodurch die Amidosäure hell- bis dunkelgelb gefärbt gewonnen wird. Aus 100 gr β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) wurden 95 gr unreine 1-Amido-2-oxy-3-naphtoësäure oder 84% der Theorie erhalten. Die Reaktion verläuft gemäfs der Gleichung:

$$C_{10}H_5\begin{cases} N=N.C_{10}H_7 \\ OH \\ COOH \end{cases} + 2\,H_2 = C_{10}H_5\begin{cases} NH_2 \\ OH \\ COOH \end{cases} + C_{10}H_7.NH_2$$

Als ich mit der Untersuchung dieser Amidosäure beschäftigt war, beschrieb v. Kostanecki [2]) die α-Nitroso-β-oxy-

[1]) B. B. XXI, 3471. [2]) B.B. XXVI. 2897.

naphtoësäure. Da zu erwarten war, dafs dieselbe bei der Reduktion eine Amidosäure liefern werde, welche mit der von mir dargestellten identisch sein mufste, so wurde nach dessen Angaben diese α-Nitroso-β-oxynaphtoësäure dargestellt. 10 gr dieser Nitrosäure werden mit 62,22 ccm Witt'scher Reduktionsflüssigkeit zu einem Brei angerieben, wobei bereits die rote Farbe in schmutzig Gelb übergeht und deutliche Erwärmung eintritt. Beim Kochen der Masse entfärbt sich dieselbe vollständig und ist nun in das salzsaure Salz der Amidosäure übergegangen, das durch Waschen mit warmem Wasser von dem anhaftenden Zinnchlorid befreit wird. Durch Lösen in Soda und vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure wird die freie Amidosäure gewonnen. Die weitere Reinigung gelang mir nach vielfach modificierten Versuchen auf folgende Weise.

21 gr Amidosäure werden in möglichst wenig 96 % Alkohol bei höchstens 60° gelöst und in die filtrierte Lösung wird bei Eiskühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis die Masse zu einem dünnen Brei kleiner weifser Krystallnadeln erstarrt und Salzsäure entweicht. Die abgesaugten Krystalle werden mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 48,4 % der Theorie.

Das salzsaure Salz läfst sich nicht analysieren, da es beim Trocknen unter Gelbfärbung Salzsäure abgiebt.

Zur Gewinnung der freien Amidosäure wird dieses Produkt mit wenig Wasser angerieben, Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, und die Amidosäure durch tropfenweise Zugabe von Eisessig gefällt. Man saugt rasch ab und wäscht gut mit Wasser aus. Die so gewonnene Carbonsäure wird in 96 % Alkohol in der Hitze gelöst und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden gelben Krystallen ab, welche sich an der Luft sofort bläulich anfärben. Für die Analysenzwecke wird die Substanz erst im Exsikkator und dann bei 105° getrocknet.

I. 0,2931 gr Substanz lieferten 0,7066 gr CO_2 und 0,1334 gr H_2O

II. 0,2227 gr Substanz lieferten 0,537 gr CO_2 und 0,096 gr H_2O

III. 0,1534 gr Substanz lieferten 0,3701 gr CO_2 und 0,0688 gr H_2O

IV. 0,0923 gr Substanz lieferten 0,2227 gr CO_2 und 0,0429 gr H_2O

V. 0,5572 gr Substanz lieferten 33 ccm N bei 12,5 ° und 757 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_5$:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 65,02	65,74;	65,72;	65,79;	65,8	— %
H = 4,43	5,06;	4,81;	4,98;	5,16	— %
N = 6,89	—	—	—	—	6,98 %
O = 23,66					
100,00					

Das Produkt besteht aus glänzenden gelben rhombischen Krystallen von prismatischem Habitus.

Da die Analysen der auf diese Weise dargestellten Säure nicht die gewünschten Resultate ergeben hatten, so wurde das salzsaure Salz mit Wasser angerieben und unter Erwärmen mittelst Natriumcarbonat in Lösung gebracht. Der auf 80 ° erhitzten Lösung wurden einige Tropfen Natriumbisulfitlösung zugesetzt, aufgekocht, Eisessig bis zur sauren Reaktion zugegeben und rasch filtriert. Die Amidosäure krystallisiert alsdann in weifsen Nadeln, die sich an der Luft grau färben. Die damit angestellten Analysen ergaben aber viel zu geringen Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt. Ein langere Zeit im Exsikkator aufbewahrtes Produkt hatte sich schwarzbraun gefärbt, was auf eine Zersetzung schliefsen läfst. Tierkohle darf bei

der Reinigung nicht verwendet werden, weil dadurch die Amidosäure niedergeschlagen wird. Nimmt man eine partielle Anhydrisierung der Amidooxynaphtoësäure an, so würde einem Kohlenstoffgehalt von 65,76% ein Stickstoffgehalt von 6,98% gegenüberstehen. Diese Zahlen entsprechen den gefundenen Werthen.

Die 1-Amido-2-oxy-3-naphtoësäure zersetzt sich bei 205,5°, ohne zu schmelzen. Sie ist schwer löslich in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform, Toluol, leicht dagegen in Aceton, Äther, Äthyl- und Methylalkohol.

Mit verdünntem Eisenchlorid giebt die Amidosäure eine violette Färbung, welche auf weiteren Zusatz verschwindet. In concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe.

Da diese 1-Amido-2-oxy-3-naphtoësäure sehr leicht die Amidogruppe abspaltet, konnten von ihr keine Ester dargestellt werden.

Um sie jedoch näher zu charakterisieren, wurden Salze darzustellen versucht. Aus der verdünnten alkalischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum das Baryumsalz sofort in grünen Flocken aus, die sich beim Abfiltrieren dunkelbraun färben. Dieselben ungünstigen Resultate wurden erzielt, wenn die alkoholische Lösung der Säure mit Barythydratlösung versetzt wurde. Durch inniges Mischen der Säure mit Calciumcarbonat und Auslaugen mit Wasser ein Kalksalz zu erhalten verlief ebenfalls resultatlos, weil sich die Lösung beim Eingen rasch oxydierte.

1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure.

Bei der Reinigung der Amidosäure wurde unter anderem auch das salzsaure Salz unter Zusatz verdünnter Salz-

säure in siedendem Wasser gelöst. Da beim Erkalten dasselbe noch nicht auskrystallisiert war, so wurde die Lösung eingeengt, wobei sich plötzlich gelbe Täfelchen abschieden. Eine qualitative Analyse ergab die Abwesenheit von Stickstoff, dagegen liefs sich im Filtrat Chlorammonium nachweisen. Es war somit folgende Umwandlung eingetreten:

$$C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2.HCl\\OH\\COOH\end{matrix} + H_2O = NH_4Cl + C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix}$$

Zur Darstellung in gröfserem Mafsstabe werden 13 gr 1-Amido-2-oxy-3-naphtoësäure mit wenig Wasser angerieben und dann mit 600 gr Wasser und 36 gr concentrierter Schwefelsäure 6—8 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Um der Zertrümmerung des Kolbens durch das äufserst heftige Stofsen vorzubeugen, werden mehrere Glascapillaren eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dafs bei Anwendung von geringeren Quantitäten Wasser oder Schwefelsäure die Amidosäure nicht völlig umgesetzt wird. Nach dem Erkalten wird die 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure so lange mit Wasser gewaschen, bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Aus 13 gr salzsaurem Salz erhielt ich 9,5 gr 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure oder 86% der Theorie. Zur Reinigung werden 20 gr Säure in circa 300 gr 96% Alkohol gelöst, zur filtrierten Lösung circa 800 gr Wasser und etwas Tierkohle zugegeben, aufgekocht und filtriert. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Säure in glänzenden hellgelben Tafeln. Diese Reinigung ist mit ziemlichen Verlusten verknüpft. Es krystallisiert nun zwar beim Einengen der Mutterlaugen ein dunkelbraun gefärbtes Produkt aus, doch liefert dasselbe beim Umkrystallisieren wenig befriedigende Resultate, weil sich die Unreinigkeiten immer mehr anreichern.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Säure lieferte folgende Werte:

I. 0,25075 gr Substanz lieferten 0,5921 gr CO_2 und 0,1 gr H_2O

II. 0,2314 gr Substanz lieferten 0,5484 gr CO_2 und 0,0964 gr H_2O

Berechnet für $C_{11}H_8O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C =	64,7	64,47	64,63%
H =	3,92	4,4	4,63%
O =	31,38		
	100,00.		

Die Krystalle haben sich als dünne monokline Tafeln von rechteckiger Umgrenzung erwiesen, welche als eine Combination von basischem Pinakoid mit Klino- und Orthopinakoid als umgrenzende Flächen aufgefafst werden können. Auf der Basis tritt eine optische Axe in der für eine Axe eines optisch zweiaxigen Krystalles charakteristischen Weise nahezu senkrecht aus.

Die 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure schmilzt bei 207° unter Kohlensäureentwickelung. Dadurch erweist sie sich identisch mit der 1,2-Hydronaphtochinoncarbonsäure, welche Herr Professor Schmitt[1]) durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf 1,2-Hydronaphtochinonnatrium erhalten hat. Diese Säure löfst sich schwer in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform, Toluol, leicht in Aceton, Äther, Äthyl- und Methylalkohol und Eisessig.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung erst grün und dann blutrot. Chromsäure färbt die alkoholische Lösung dunkelrot. In concentrierter Schwefelsäure ist die Säure mit grüner Farbe löslich. Die alkoholische Lösung dieser Säure reduciert Silberlösung in der Kälte und Fehlingsche Lösung in der Wärme. Ihre ammoniakalische Lösung wird durch Luftzutritt

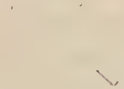
[1]) Privatmitteilung.

tiefbraun gefärbt. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden oxydieren sich in Lösung ebenfalls sehr schnell.

Einwirkung von Diazoverbindungen auf β-Hydronaphtochinoncarbonsäure.

Da O. N. Witt[1]) gefunden hat, dafs sich β-Hydronaphtochinon mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen kombinieren läfst, so war es nicht unmöglich, dafs sich die β-Hydronaphtochinoncarbonsäure ebenso verhalten werde. Zu diesem Zwecke wurde die berechnete Menge Diazonaphtalinchlorid langsam in die in Alkali gelöste β-Hydronaphtochinoncarbonsäure eingetragen, einige Stunden stehen gelassen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zur Abscheidung der freien Farbsäure versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag färbte sich beim Trocknen allmählich schwarz und nahm harzartige Beschaffenheit an. Trotz mehrfacher Modifikation dieses Versuches ist es bisher nur gelungen, unveränderte 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure und Zersetzungsprodukte von Diazokörpern zu erhalten, und scheint somit diese Carbonsäure sich nicht zu Azokörpern kombinieren zu lassen.

1, 2-Dioxy-3-naphtoësäureaethylester.



Bevor die Darstellung dieser Verbindung beschrieben wird, ist es nötig einige analoge Fälle der Esterifikation zu betrachten. Hartenstein[2]) hat zuerst α-Hydronaphtochinon in saurer Lösung glatt esterificiert. Wie derselbe ferner er-

[1]) D. R.-P. Nr. 49872, 49979. [2]) Inaug.-Diss. Jena 1892, pag. 31.

wähnt, hat Russig[1]) in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit bei der Esterifikation der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure zwei verschiedene Stufen der Esterifikation erhalten, nämlich eine Monoalkylhydronaphtochinoncarbonsäure und den Ester einer Monoalkylhydronaphtochinoncarbonsäure. Da es wahrscheinlich war, dafs sich die β-Hydronaphtochinoncarbonsäure ähnlich verhalten werde, so konnten folgende Produkte gebildet werden:

1. Aethyl-β-Hydronaphtochinoncarbonsäure,
2. β-Hydronaphtochinoncarbonsäureaethylester,
3. Aethyl-β-Hydronaphtochinoncarbonsäureaethylester.

Da die gebräuchliche Methode, nämlich Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung, nicht sehr befriedigende Resultate ergab, so wurden 1 Teil 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure mit 20 Teilen absoluten Alkohols und 2 Teilen concentrierter Schwefelsäure sieben Stunden zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Produkt wurde zunächst mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein hellgelber Körper in seidenglänzenden Tafeln und ein Öl ab, das sehr bald erstarrte. Nach einiger Zeit wurde noch etwa die vierfache Menge Wasser zugegeben, bis die milchig getrübte Flüssigkeit wieder völlig klar war. Das durch längeres Waschen mit Wasser von der Schwefelsäure befreite Produkt wurde mit Wasser angerieben, Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion zugegesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die ungelöste Substanz in Öltropfen abschied. Nach rascher Abkühlung wurde filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die so gewonnene Substanz, welche unveränderte Säure und eventuell gebildete Aethylcarbonsäure enthielt, hat sich nach der Reinigung durch Schmelzpunkt und Eisenchloridreaktion als unveränderte

[1]) Inaug.-Diss. Jena 1892, pag. 33.

1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure erwiesen. Der bei der Behandlung mit Natriumbicarbonat gebliebene Filterrückstand wurde nun mit Wasser angerieben, und verdünnte Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt. Um Oxydation nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde in verschlossenem Kolben gearbeitet. Beim Filtrieren blieb hierbei ein so minimaler Rückstand, dafs es unmöglich war denselben, welcher Aethylcarbonsäureester enthalten sollte, näher zu untersuchen. Der Ester, welcher im Filtrat enthalten ist, schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum grofsen Teil in schwarzen Öltropfen ab, welche bald erstarrten. Das von der Schwefelsäure befreite Produkt wurde in Alkohol in der Wärme gelöst, etwa das doppelte Volumen heifsen Wassers und etwas Tierkohle zugegeben, aufgekocht und filtriert. Die durchlaufende Flüssigkeit wurde bei gehöriger Concentration sofort milchig trübe. Nach einigen Stunden verschwand die Trübung und die ganze Flüssigkeit war von langen seidenglänzenden Nadeln erfüllt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren waren dieselben analysenrein und wurden bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0,219 gr Substanz lieferten 0,5403 gr CO_2 und 0,1055 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$		Gefunden
C =	67,24	67,24%
H =	5,17	5,35%
O =	27,59	
	100,00.	

Diese nadelförmigen Krystalle sind zur optischen Untersuchung unter dem Mikroskop wegen regelloser Überkrustung mit kleinen Kryställchen ungeeignet. Aus Äther krystallisiert der Ester in langen rhombischen Prismen mit dem Brachypinakoid, wodurch diese Krystalle einen pseudohexagonalen Habitus erhalten.

Wie aus der Analyse ersichtlich ist, wird bei der Esterifikation der β-Hydronaphtochinoncarbonsäure in saurer Lösung im Gegensatz zur α-Hydronaphtochinoncarbonsäure nur die Carboxylgruppe alkyliert. Nachdem V. Meyer [1]) und J. Herzig [2]) für die Esterificierung aromatischer Säuren eine gewisse Gesetzmässigkeit gefunden haben, läfst sich mutatis mutandis auch für die hier erwähnten Fälle eine solche aufstellen unter folgenden Gesichtspunkten:

Im α-Hydronaphtochinon, welches die Hydroxylgruppen in der 1,4-Stellung enthält, werden in saurer Lösung beide Gruppen glatt esterificiert.

In der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure befinden sich die Hydroxyl- und Carboxylgruppen jedenfalls in der 1, 2, 4-Stellung und gelingt es in saurer Lösung nur ein Alkyl an Hydroxyl und Alkyl an Carboxyl anzulagern.

In der β-Hydronaphtochinoncarbonsäure dagegen befinden sich diese Gruppen in der 1, 2, 3-Stellung und wird in saurer Lösung nur die Carboxylgruppe esterificiert.

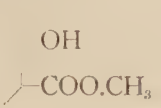
Nach den angeführten analogen Fällen ist dieses Verhalten offenbar durch die benachbarte Stellung dieser Gruppen bedingt.

Der 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäureaethylester schmilzt bei 84—84,5° und löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in allen organischen Lösungsmitteln, nur in Petroleumäther erst in der Siedehitze.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün und dann rot gefärbt. Chromsäure färbt die alkoholische Lösung dunkelrot. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester mit grüner Farbe. Silber- und Fehlingsche Lösung werden durch seine alkoholische Lösung sofort reduciert. Die alkalische Lösung oxydiert sich schnell an der Luft.

[1]) B. B. XXVII, 510, 1580, 3146. [2]) B. B. XXVII, 2119.

3-Hydronaphtochinoncarbonsäure-methylester.



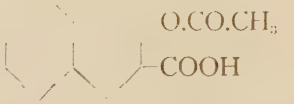
Derselbe wird gewonnen durch sechsstündiges Erhitzen einer Lösung von 1 Teil Säure in 14 Teilen wasserfreien Methylalkohols und 2½ Teilen concentrierter Schwefelsäure. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wird der Ester gefällt, durch Waschen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit und, da bei der Esterifikation mit Äthylalkohol nur der Ester entstanden war, genau nach dem beim 3-Oxynaphthoësäurepropylester angegebenen Verfahren gereinigt. Er wird aus verdünntem Methylalkohol nach der beim Äthylester angewandten Methode umkrystallisiert.

Aus verdünnteren Lösungen krystallisiert er in gelben, sehr feinen verfilzten Nadeln, bei denen sich nur mit Sicherheit nachweisen liefs, dafs sie zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen gerade Auslöschung zeigten, und dafs der Charakter der Prismenzone negativ und die Doppelbrechung hoch ist. Aus concentrierteren Losungen krystallisiert der Ester in gelben Blättern, welche unregelmäfsig umgrenzt sind. Im convergenten Licht läfst sich eine spitze Bisektrix, welche optisch positiv ist, schief austretend und eine optische Axe nicht weit aufserhalb des Gesichtsfeldes erkennen.

Beide Produkte schmelzen bei 91—92 °, während Gradenwitz [1]), welcher diesen Ester zuerst aus dem Amidooxynaphtoësäuremethylester erhalten hat, den Schmelzpunkt von 99 ° angiebt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und Reaktionen gleicht der Methylester ganz dem Äthylester.

[1]) B. B. XXVII, 2623, Inaug.-Diss. Rostock 1893 pag. 47.

β-Hydronaphtachinoncarbonsäure-diacetyläther.



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach dem von Liebermann [1]) angegebenen Verfahren. 5 Gr. β-Hydronaphtochinoncarbonsäure werden mit 5 Gr. entwässertem Natriumacetat und 50 Gr. Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflufskühler im Sieden erhalten. Die hellbraune Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Eisessig verdünnt und langsam in Wasser eingetragen, wobei der Äther als fast farbloser voluminöser Niederschlag nach einiger Zeit ausfällt. Das gut gewaschene Produkt wird mit Wasser und Natriumbicarbonat auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, von geringen Spuren eines braunen harzartigen Körpers abfiltriert und im Filtrate durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt. Das gut mit Wasser gewaschene Produkt wird für die Analyse aus ca. 90 % Essigsäure umkrystallisiert, und mit verdünntem Alkohol die Essigsäure entfernt.

Die bei 110—115 ° getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenwerte:

0,2498 gr. Substanz lieferten 0,5716 gr. CO_2 und 0,1212 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_6$:		Gefunden:
C =	62,5	62,41 %
H =	4,17	5,04 %
O =	33,33	
	100,00.	

[1]) B. B. XI, 1619.

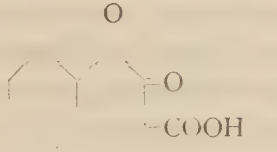
Der Äther krystallisiert in schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche wegen ihrer geringen Dimensionen zur optischen Untersuchung ungeeignet sind.

Der Diacetyläther schmilzt bei 197—198° unter Kohlensäureentwicklung und löst sich schwer in Äther, Benzol, Toluol, leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform und Eisessig.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Concentrierte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe, die rasch in Grün übergeht.

Es hat sich gezeigt, dafs auch die Salze dieses Diacetyläthers sich äufserst leicht oxydieren, und ist es nicht gelungen trotz mehrfacher Versuche dieselben in analysenreinem Zustande zu erhalten. Mittelst des Natronsalzes gelang es die Acetylgruppen abzuspalten und die freie Säure nachzuweisen.

β-Naphtochinon-3-carbonsäure.



β-Hydronaphtochinoncarbonsäure geht unter dem Einflufs oxydierender Agentien in β-Naphtochinoncarbonsäure über. Unter den Oxydationsmitteln hat sich, da Eisenchlorid und Chromsäure ausgeschlossen sind, weil sie mit der β-Hydronaphtochinoncarbonsäure charakteristische Färbungen geben, und offenbar Salze gebildet werden, Salpetersäure vom spec. Gew. 1, 2, welche Witt[1]) angewandt hat, als das Bequemste erwiesen. Es hat sich gezeigt, dafs die von demselben angegebene Darstellungsweise sich sehr gut benutzen läfst.

In einer Porzellanschaale werden 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1, 2) abgemessen und innerhalb einer Stunde

[1]) B. B. XXIV, 3154.

ganz allmählich unter stetem Umrühren 10 gr analysenreine β-Hydronaphtochinoncarbonsäure eingetragen. Nach dem ersten Eintragen wird so lange gewartet, bis sich die gelbe Säure von einem Punkte ausgehend plötzlich rotbraun färbt. Diese Farbenreaktion wiederholt sich nach jedesmaligem Eintragen und steigt die Temperatur dabei auf 20—25 °. Es tritt deutlicher Geruch nach salpetriger Säure auf. Nachdem alle Säure eingetragen ist, wird so lange mit Rühren fortgefahren, bis keine Blasenwirkung mehr stattfindet. Die zähflüssige Masse wird auf Thonplatten getrocknet. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix} + O = H_2O + C_{10}H_5\begin{matrix}O\\O\\COOH\end{matrix}$$

Die Ausbeute an roher Säure beträgt im günstigsten Falle 90 % der Theorie.

Zur weiteren Reinigung wird die rohe Säure in wenig Eisessig in der Hitze gelöst und erkalten gelassen. Die so gewonnenen Krystalle werden zur Entfernung der anhaftenden Essigsäure mit verdünntem Alkohol gewaschen und bei 115 bis 120 ° getrocknet. Hielt man die Temperatur nur auf 105°, so wurde stets zu wenig Kohlenstoff gefunden.

I. 0,22 gr Substanz lieferten 0,5278 gr CO_2 und 0,074 gr H_2O

II. 0,2062 gr Substanz lieferten 0,4917 gr CO_2 und 0,0703 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_6O_4$:		Gefunden:	
		I.	II.
C =	65,35	65,43	65,04 %
H =	2,97	3,75	3,79 %
O =	31,68		
	100,00		

Die Krystalle stellen monokline Prismen dar, welche unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols eine Auslöschungsrichtung zeigen, die je nach der Lage der Krystalle einen Winkel zwischen 0^0 und 34^0 mit der Längsrichtung bildet.

Die β-Naphtochinoncarbonsäure beginnt bei 154° sich zu zersetzen. Um die Zersetzungsprodukte zu bestimmen, wurde eine Probe vorsichtig erwärmt, und darüber ein Luftstrom geleitet, welcher vorher durch Kalilauge von der Kohlensäure befreit worden war. Durch vorgelegtes Barytwasser wurde Kohlensäure nachgewiesen, dagegen gelang es nicht β-Naphtochinon nachzuweisen, da sich dasselbe sofort weiter zersetzt hatte.

Eisessig hat sich als bestes und bequemstes Krystallisationsmittel erwiesen. Die Säure löst sich schwer in heifsem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, leicht in Aceton, Eisessig, Methylalkohol und heifsem Benzol und Toluol.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot und durch Chromsäure dunkelrot gefärbt. In concentrierter Schwefelsäure ist die β-Naphtochinoncarbonsäure mit dunkelgelber Farbe löslich. Mit verdünnten Alkalien bildet diese Säure eine gelb gefärbte Lösung, welche rasch Sauerstoff absorbiert.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Naphtochinoncarbonsäure.

Als Keton reagiert β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin, wie Zincke & Bindewald[1]) gezeigt haben.

In der Annahme, dafs sich die β-Naphtachinoncarbonsäure jedenfalls ebenso verhalten werde, habe ich nach deren Vorschrift auf dieselbe Phenylhydrazinchlorhydrat einwirken lassen.

[1]) B. B. XVII, 3026.

Nach Vereinigung der beiden Lösungen tritt eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung ein, ein hellbraun gefärbtes Produkt fällt aus, und deutlicher Benzolgeruch ist wahrnehmbar. Das feine Krystallpulver erweist sich frei von Stickstoff und schmilzt bei 201°. Es ist alsdann unter mehrfach variierten Bedingungen gearbeitet worden, doch ist bis jetzt nur das gleiche Produkt entstanden.

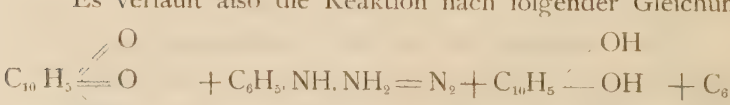
Es berichten nun Nölting & Grandmougin[1]), welche die Constitution der von Zincke & Bindewald nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen Substanz aufgeklärt haben, dafs sie bei dieser Darstellungsweise nur die Hälfte der theoretischen Ausbeute erhalten haben. Da dieselben aus der Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser Dinaphtyldihydrochinon erhalten haben, so nehmen sie an, dafs durch die oxydierende Wirkung des Chinons aus Phenylhydrazin sich Benzol gebildet habe.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz die von mir erhaltene Substanz bei 207°. War dadurch schon fast sicher nachgewiesen, dafs hier offenbar β-Hydronaphtochinoncarbonsäure vorlag, so habe ich doch zur Sicherheit ausfer den Farbenreactionen noch eine Raoult-Beckmann'sche Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt:

0,2229 gr Substanz in 11,39 gr Eisessig gelöst lieferten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,39°.

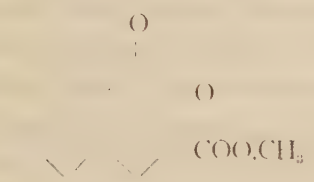
Berechnet für $C_{11}H_8O_4$:	Gefunden:
204.	196.

Es verläuft also die Reaktion nach folgender Gleichung:



[1]) B. B. XXIV. 1592

β-Naphtochinon-3-carbonsäuremethylester.



Dieser Ester ist zuerst von Gradenwitz[1]) aus dem Amidooxynaphtoësäuremethylester mittelst Chromsäure dargestellt worden. Derselbe erhält die Verbindung in rotgoldglänzenden Flittern, welche sich nicht umkrystallisieren lassen.

Ich habe denselben durch Oxydation des β-Hydronaphtochinoncarbonsäuremethylesters erhalten. Zu seiner Darstellung werden nach dem bereits bei der β-Naphtochinoncarbonsäure beschriebenen Verfahren von Witt[2]) 3,7 gr β-Hydronaphtochinoncarbonsäuremethylester in 3,7 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) langsam unter stetem Umrühren eingetragen. Die zähflüssige Masse wird auf Thonplatten von der noch anhaftenden Flüssigkeit befreit und aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2248 gr Substanz lieferten 0,5504 gr CO_2 und 0,0773 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O_4$:	Gefunden:
C = 66,67	66,78
H = 3,70	3,82
O = 29,63	
100,00.	

Die Krystalle bestehen aus orangerothen flachen Nadeln. Auf den breiteren Flächen liegend, zeigen dieselben eine Auslöschung von circa 33°. Diese Richtung enthält die kleinere

[1]) B. B. XXVII, 2623, Inaug.-Diss., Rostock 1893, pag. 46. [2]) B. B. XXIV, 3154.

optische Elasticität. Der Pleochroismus ist braunrot parallel der kleineren optischen Elasticität und senkrecht dazu gelb. Höchstwahrscheinlich sind die Krystalle triklin.

Der Ester schmilzt bei 139°—140°, nachdem bereits von 121° an Zersetzung eingetreten ist, während Gradenwitz[1]) angiebt, dafs er sich bei etwa 120° zu zersetzen beginnt. Er löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in allen organischen Lösungsmitteln.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Esters rot und Chromsäure dieselbe dunkelrot. Concentrierte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelgelber Farbe.

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1893, pag. 47.

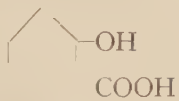
Resultate vorliegender Untersuchung.

Aus der β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) erhält man

1) mittelst Diazonaphtalinchlorid Naphtalin-1-azo-2-oxy-3-naphtoësäure, welche Metallbeizen färbt. Diese Eigenschaft verlangt Orthostellung von Carboxyl und Hydroxyl.

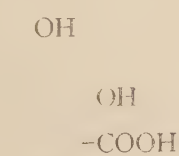
2) Die durch Reduktion aus diesem Azofarbstoff dargestellte Amidosäure läfst sich in die 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure überführen, welche mit der aus β-Hydronaphtochinon dargestellten β-Hydronaphtochinoncarbonsäure identisch ist.

Da nun die β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) die Reaktionen einer Orthooxycarbonsäure zeigt, und nach den angeführten Thatsachen die 1-Stellung von Carboxyl ausgeschlossen ist, so kommt derselben die Formel



zu.

Zugleich ist durch diese Überführung auch die Stellung von Carboxyl in der β Hydronaphtochinoncarbonsäure bestimmt, nämlich durch die Formel



3) Bei der Esterifikation der β-Hydronaphtochinoncarbonsäure in saurer Lösung gelingt es in Folge der benachbarten Stellung von Hydroxyl und Carboxyl nur an das Carboxyl Alkyl anzulagern.

4) Die β-Hydronaphtochinoncarbonsäure läfst sich in β-Naphtochinoncarbonsäure überführen.

5) Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Naphtochinoncarbonsäure entsteht β-Hydronaphtochinoncarbonsäure.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Königlich Sächsichen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt und im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen vollendet.

Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. R. Möhlau, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, und Herrn Professor Dr. Lothar von Meyer für die mir jeder Zeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Väter und Herrn Privatdocent Dr. Wülfing für die Bestimmung der Krystallformen bestens zu danken.

Lehmannsche Buchdruckerei, Dresden-N